

Yu. A. Yakovleva, N. A. Barykin, O. S. Eltsov

*LTD «STC-Immuno Analysis»
Blukhera St., 43, Ekaterinburg, 620137, Russia
E-mail: o.s.eltssov@urfu.ru*

Identification of the monomeric composition of poly(styrene)acrylates

The work is devoted to qualitative analysis of poly(styrene)acrylates, the definition of the content of styrene in them. The methods of IR, NMR spectroscopy and gas chromatography-mass spectrometry were used for analysis. It was shown that the integrated use of modern spectral methods allows unambiguous to lead identification of the components in the copolymer and to use of spectral data for quantitative determinations.

Key words: poly(styrene)acrylates; modern spectral methods; thermal destruction; database; software.

Received: 07.09.2016; accepted: 11.10.2016; published: 01.12.2016.

Ю. А. Яковлева, Н. А. Барыкин, О. С. Ельцов

*ООО «ИТП Иммуноанализ»
620137, ул. Блюхера, 43, Екатеринбург, Россия
E-mail: o.s.eltssov@urfu.ru*

Идентификация мономерного состава поли(стирол)акрилатов

Работа посвящена качественному анализу полистиролакрилатов, определению содержания в них стирола. Для проведения анализа были использованы методы ИК-, ЯМР-спектроскопии и газовой хромато-масс-спектрометрии. Было показано, что комплексное использование современных спектральных методов позволяет однозначно провести идентификацию компонентов в сополимере, а также использовать спектральные данные для количественных определений.

Ключевые слова: поли(стирол)акрилаты; современные спектральные методы; термодеструкция; база данных; программное обеспечение.

Поступило: 07.09.2016; принято: 11.10.2016; опубликовано: 01.12.2016.

© Yakovleva Yu. A., Barykin N. A., Eltsov O. S., 2016

Introduction

The modern polymer science of materials is one of the actively developing branches of organic synthesis. The getting of new materials on the basis of new synthesized polymers and copolymers with desired valuable properties is one of the

most interesting and promising tasks in the chemical industry.

At present the modern manufacturers of polymeric materials in order to save money and time try to use the already known polymer compositions and

to establish their own production to meet the needs of consumers. In this regard there are tasks often related to identification, determination of the composition of branded polymer materials. Currently there is the significant number of different chemical and physico-chemical methods of analysis of polymers, but the specifics of this matter is that they are time-consuming and often have difficulty in solving even routine tasks.

For example, there is the well-known method for quantitative analysis of monomer composition of poly(styrene) acrylates which is based on the saponification of the ester groups of the acrylate units of the copolymer in the presence of alkali [1, 2]. However, some researchers have noted that the saponification is subjected to only a part of the ester groups [3] and in addition in this method there are restrictions from the point of view of solubility of the analyzed polymers, the formation of precipitations in the process of titration and, as a consequence, the low reliability of the results.

Discussion of results

To solve the set tasks we used methods of NMR, IR spectroscopy and gas chromatography-mass spectrometry. For substances was recorded ^1H NMR spectra (NMR spectrometer Bruker AVANCE II 400 MHz, solvent $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$), infrared spectra (IR Fourier spectrometer Bruker Alpha prefix FTIR, ZnSe) and carried out the mass spectrometric analysis of the products of thermal destruction of samples (gas chromatograph GC-2010 Plus, the console thermal degradation of Optic, "Shimadzu Corporation", Japan).

Analysis of the absorption bands in the IR spectra of samples SOLO 1–3 and comparison of spectra of polymers and

In this regard in our work we have focused on the use of spectral methods of analysis. We have examined three samples of polymers, it was known previously that they are derived from poly(styrene) acrylates (SOLO 1, 2, 3). The tasks on confirmation of the nature of the polymer and its identification were proposed by analysis of the IR spectra of the samples by help the database of the spectra of polymers and organic intermediates using the software OPUS (firm Bruker) and OMNIC (firm ThermoFisher). More accurate qualitative analysis was to be conducted using the mass-spectrometric investigation of products of thermal destruction of polymers SOLO 1-3 with identification of components on the basis of the data library of mass spectra NIST (The NIST Mass Spectral Search Program for the NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library Version 2.0). Also it was necessary to determine the styrene content, which was supposed to research according to ^1H -NMR and IR spectra of solutions of samples.

organic intermediates with the database of spectral data with using of the software OPUS (Bruker) and OMNIC (firm ThermoFisher) showed that the polymers SOLO 2 and SOLO 3 are copolymers of styrene and esters of methacrylic acid – methyl, butyl, octyl. It was discovered the coincidence of the spectra of polystyrene-methylmethacrylate, -butylmethacrylate, -octylmethacrylate (Fig. 1–4). While SOLO 1 does not contain styrene units in its composition - there are no absorption bands characteristic of stretching vibrations of aromatic C-H bonds in the IR-spectrum (Fig. 5, 6).

Data of ¹H-NMR spectra also confirmed that the sample SOLO 1 is co-polymer of methacrylic acid esters which does not contain styrene (there are no signals of aromatic protons in the region

of 6–8 m. d.) and samples of SOLO 2 and SOLO 3 contain styrene fragments and the relative content of styrene in SOLO 2 is much less than in SOLO 3 (Fig. 7–9).

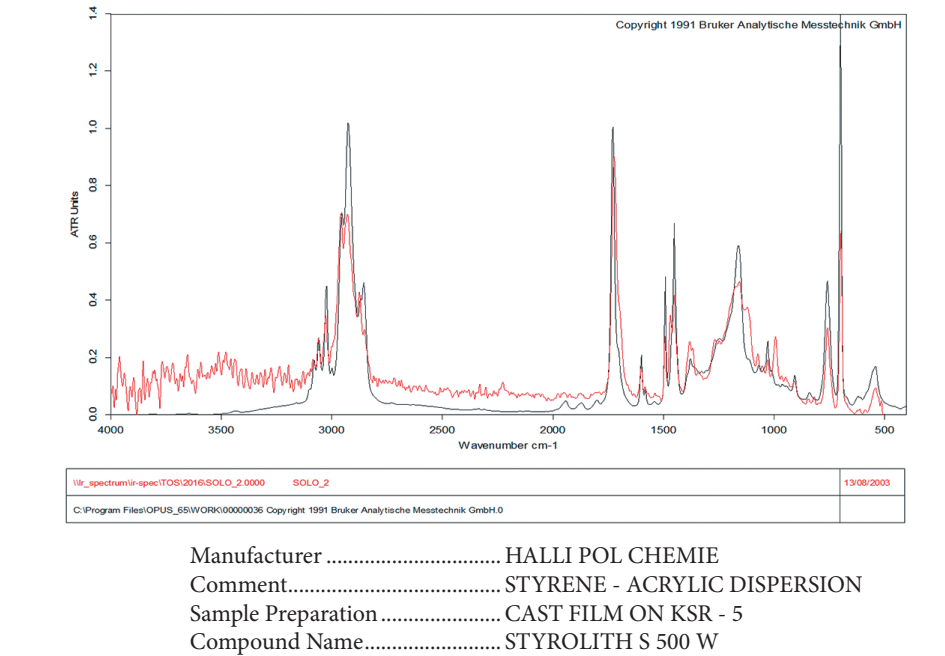


Fig. 1. Comparison of the IR spectrum of the sample **SOLO 2** with data base OPUS

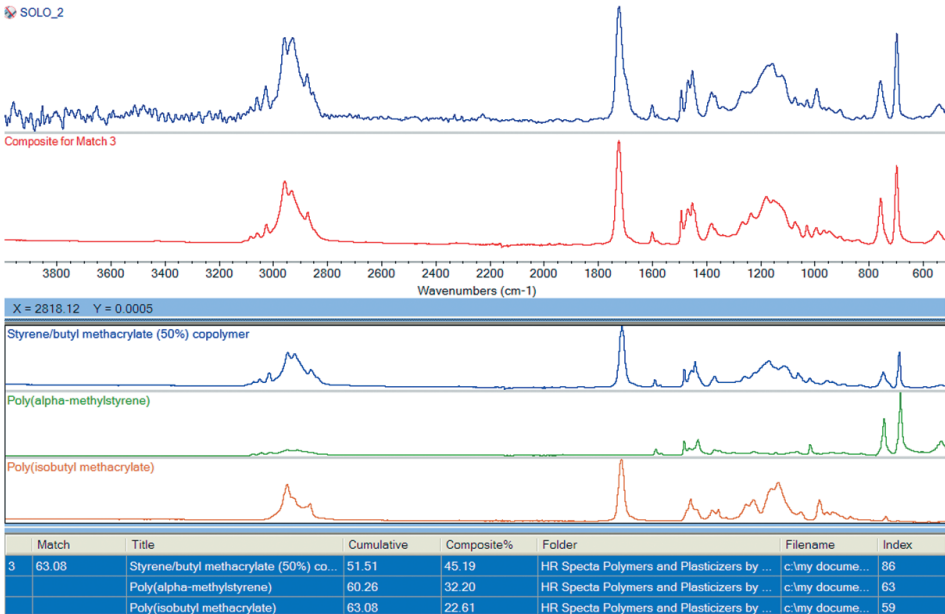
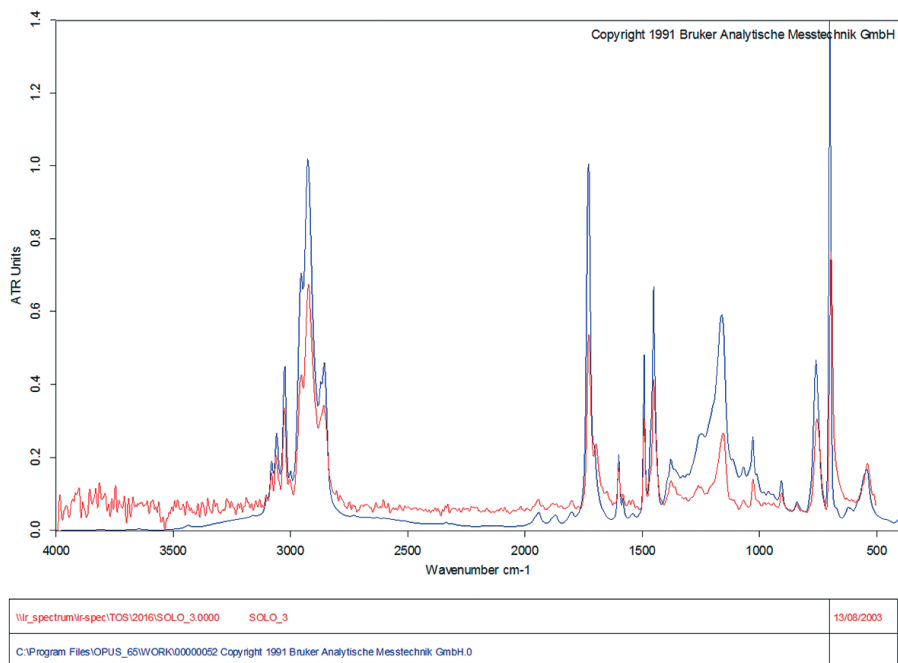


Fig. 2. Comparison of the IR spectrum of the sample **SOLO 2** with data base ThermoFisher



ManufacturerHALLI POL CHEMIE
 CommentSTYRENE - ACRYLIC DISPERSION
 Sample Preparation.....CAST FILM ON KSR- 5
 Compound Name.....STYROLITH S 500 W

Fig. 3. Comparison of the IR spectrum of the sample **SOLO 3** with data base OPUS

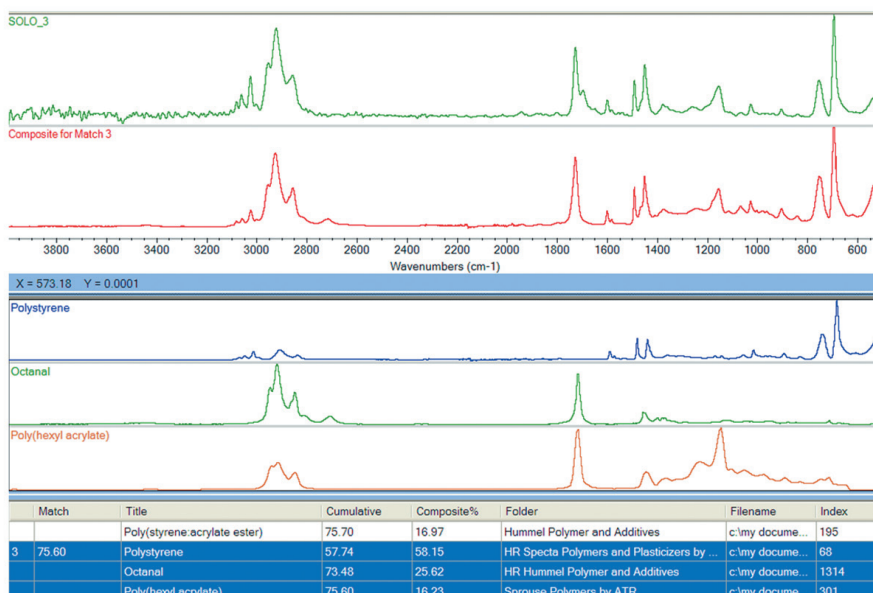
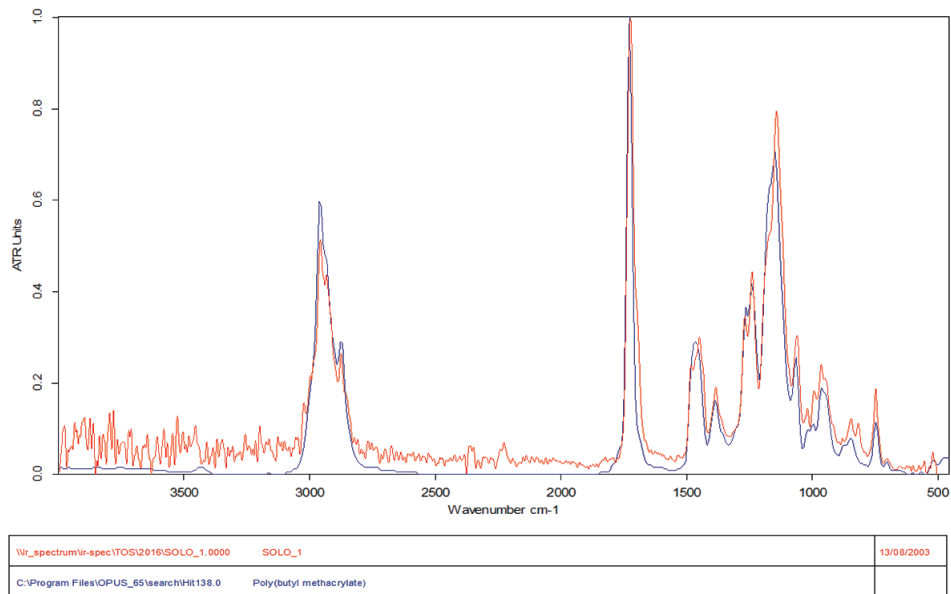


Fig. 4. Comparison of the IR spectrum of the sample **SOLO 3** with data base ThermoFisher

It managed to determine clearly qualitative composition by mass spectrometric analysis of the products of thermal destruction of the samples of polymers. (tab. 1–3). For registration of mass spectra was used the method of electron ioniza-



Compound Name..... Poly(butyl methacrylate)
Comment Retrieved from a Nicolet Library

Fig. 5. Comparison of the IR spectrum of the sample **SOLO 1**with data base OPUS

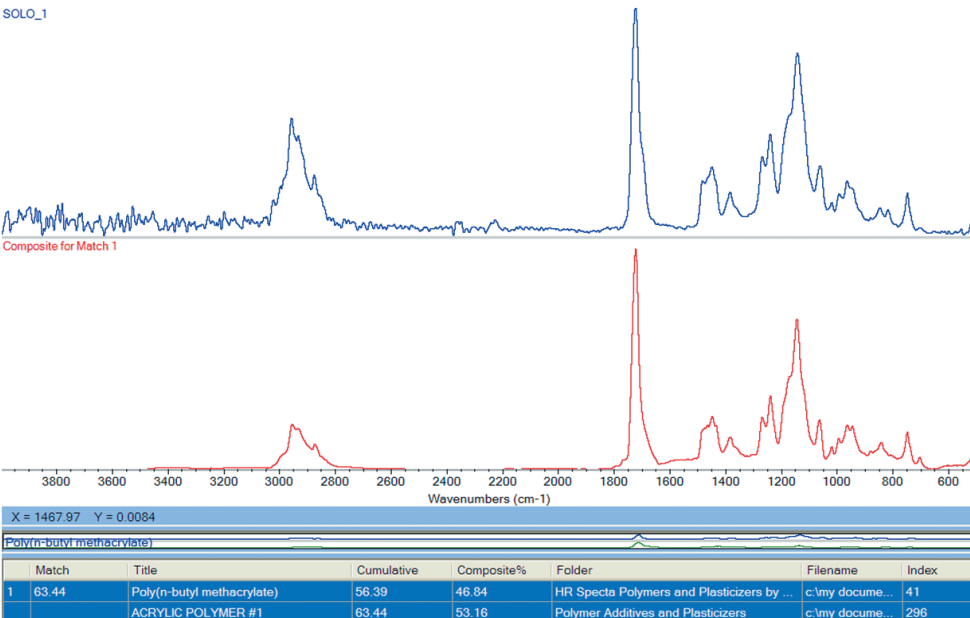
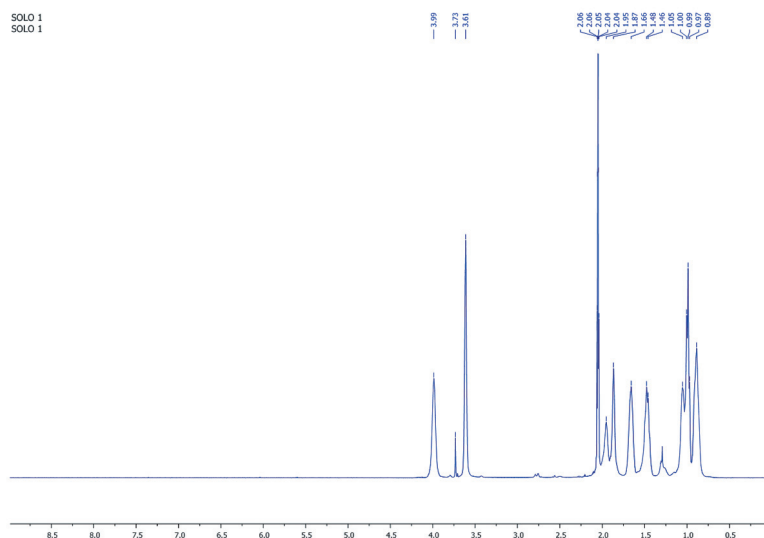


Fig. 6. Comparison of the IR spectrum of the sample **SOLO 1**with data base ThermoFisher

(Fig. 12, 14). The registered spectra of all monomers showed high percentage of similarity to spectra contained in the database (Fig. 11, 13, 15), which suggests the reliability of the qualitative analysis of the products of thermal destruction of samples SOLO 1–3.



1H NMR spectrum of compound 1 in CDCl₃. The x-axis represents chemical shift in ppm, ranging from 9.0 to 0.5. The spectrum shows several peaks: a broad peak at ~7.16 ppm (integration 1.00), a sharp peak at ~3.66 ppm (integration 0.25), a multiplet between 2.5 and 2.7 ppm (integration 0.10), a large multiplet at ~2.0 ppm (integration 4.80), and a complex set of peaks between 0.8 and 1.0 ppm (integration 0.92). A legend on the right indicates peak assignments: 7.16, 3.66, 2.66, 2.67, 2.66, 2.65, 2.04, 2.04, 0.92, and 0.81.

198

Table 1
Products of thermal destruction
of the sample SOLO 1

#	Retention time	Name
1	2,716	Methylmethacrilate
2	5,452	n-Butylmethacrilate
3	12,481	Tetradecanoic acid
4	13,189	Pentadecanoic acid
5	13,348	n-Hexadecanol-1
6	13,753	Octadecen-6-oic acid
7	13,882	n-Hexadecanoic acid
8	14,678	n-Nonadecanol-1
9	15,011	Oleic acid
10	15,146	Stearic acid
11	15,402	2-Octyl-dodecanol -1
12	23,979	Squalen

Thus, the general formula of copoly-
mers can be represented as follows:

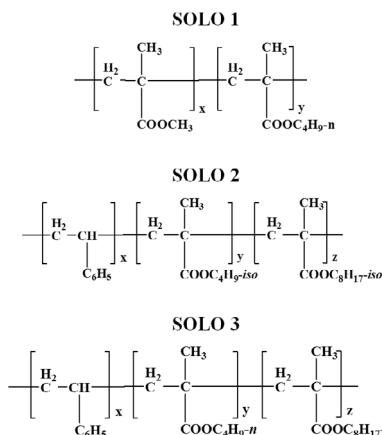


Table 2
Products of thermal destruction
of the sample SOLO 2

#	Retention time	Name
1	4,275	Styrene
2	4,854	i-Butylmethacrylate
3	8,044	i-Octylmethacrylate
4	13,346	n-Hexadecanol-1
5	13,869	n-Hexadecanoic acid
6	14,677	n-Nonadecanol-1
7	23,957	Squalen

Table 3
Products of thermal destruction
of the sample SOLO 3

#	Retention time	Name
1	4,516	Styrene
2	5,462	n-Butylmethacrylate
3	8,055	Iso-Octylmethacrylate
4	10,354	D-Allose
5	12,343	4-Phenylbuten-1
6	13,346	n-Hexadecanol-1
7	13,865	n-Hexadecanoic acid
8	14,676	n-Nonadecanol-1
9	23,954	Squalen

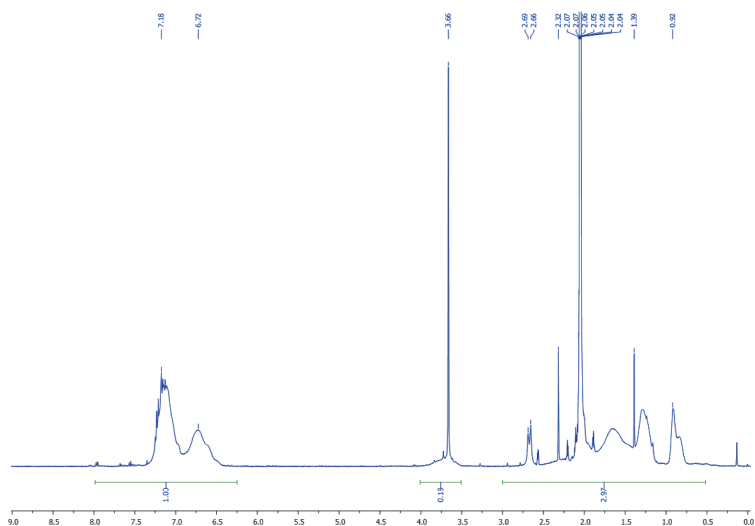


Fig. 9. The 1H-NMR spectrum of the sample SOLO 3

Since it has been found that the polymers SOLO 2 and SOLO 3 are ternary copolymers and the signals of protons in ^1H -NMR spectra of the aliphatic part is much overlap, then to calculate the content of styrene in the ^1H -NMR spectra failed.

Previously the method for quantitative determination of styrene in the IR spectra of solutions of styrene-containing of polymers was described [3]. The analysis is based on the integration of characteristic absorption bands in the region 694 cm^{-1} and the final calculation of the mass fraction of styrene in the sample.

Sorry, we were not able to reproduce the conditions of the methodology due to the lack of liquid cell of the required thickness and insufficient solubility in solvents used in the procedure (tetrahydrofuran and acetone). Therefore, to determine the percentage content of styrene in the analyzed solutions the solutions of polystyrene in toluene with predetermined concentration were prepared and the diagram of dependence of the integrated intensity of bands in the range from 679 cm^{-1} to 708 cm^{-1} from the mass fraction of the polymer was build.

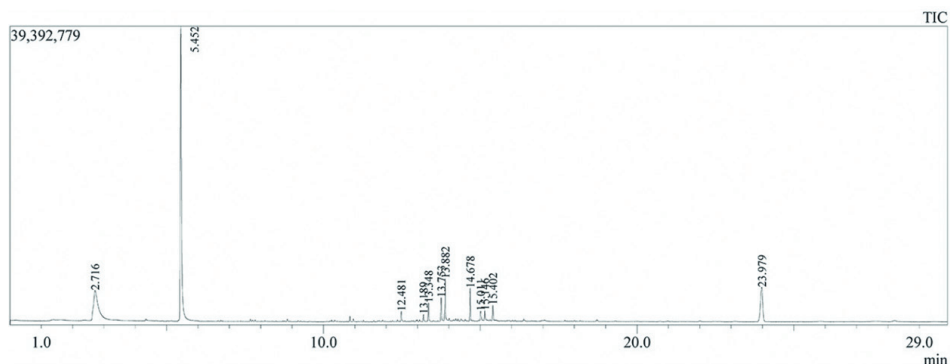


Fig. 10. Chromatogram of the products of thermal destruction of the sample SOLO 1

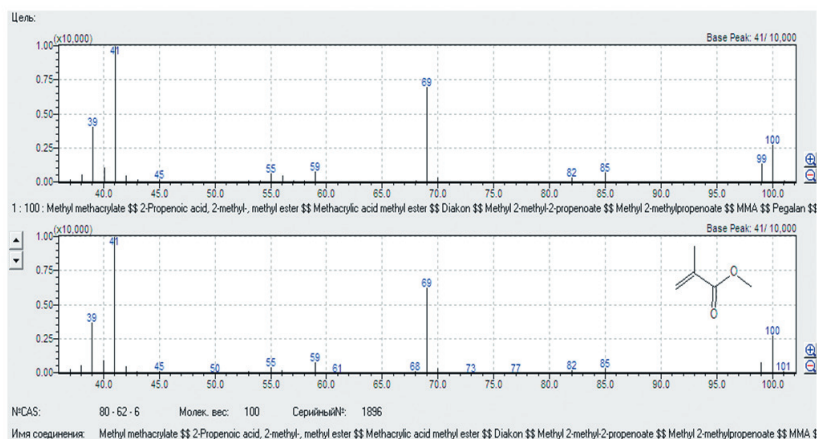


Fig. 11. The comparison of registered and “library” of mass spectra of *methylmethacrylate*

Experimental part (description of the quantitative analysis by IR spectroscopy)

To construct the calibration curve ml of toluene – sample 0,0245 g, 0,0684 g
(Fig. 16) the solutions of polystyrene in 2.0 and 0,0922 g (scales VIBRA AF-R-220CE,

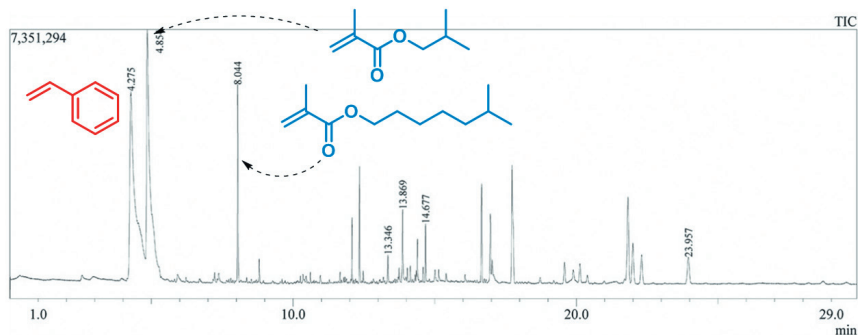


Fig. 12. Chromatogram of the products of thermal destruction of the sample SOLO 2

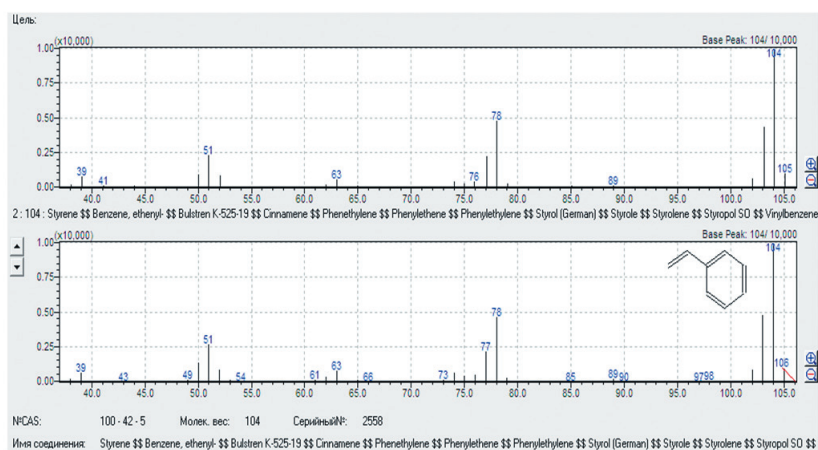


Fig. 13. The comparison of registered and “library” of mass spectra of *styrene*

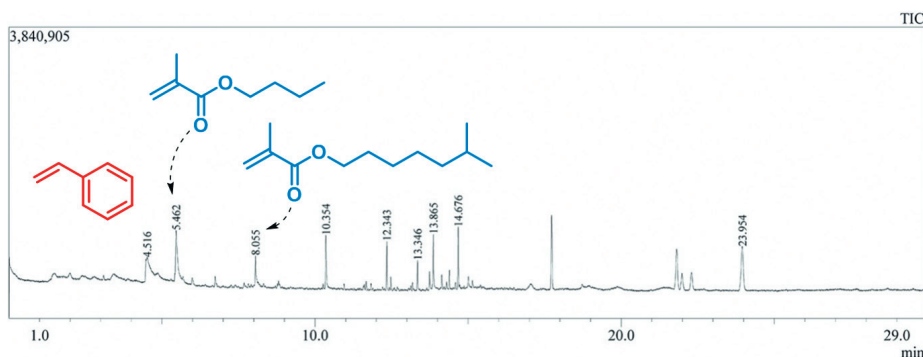


Fig. 14. Chromatogram of the products of thermal destruction of the sample SOLO 3

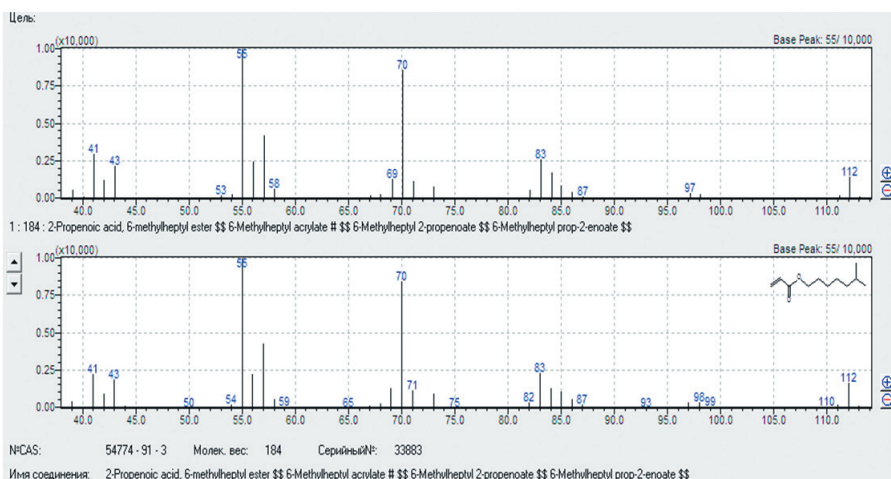


Fig. 15. The comparison of registered and “library” of mass spectra of *iso-Octylmethacrylate*

Shinko Denshi, Japan 2010) were previously prepared, respectively, their concentrations were 0,01225 g/ml, 0,0342 g/ml, 0,0461 g/ml. The solutions of analyzed samples SOLO 2 (0,0681 g, concentration 0,03405 g/ml) and SOLO 3 (0,0842 g, concentration 0,0421 g/ml) were prepared similarly. For all solutions IR spectra were recorded in the range of 500-1000 cm^{-1} and by integrating the absorption bands in the range of 679 cm^{-1} to 708 cm^{-1} the areas under the curve were determined: $S_1 = 5,490$, $S_2 = 5,708$, $S_3 = 5,842$. For the investigated solutions values of the resulting areas were $S_{\text{SOLO 2}} = 5,458$, $S_{\text{SOLO 3}} = 5,613$.

Then the mass fraction of styrene in the copolymer is as follows:

$$\%S = \frac{c_s}{c_{\text{comp}}} \cdot 100 \%,$$

where %S is the mass fraction of styrene, % S_{comp} is concentration of **SOLO 2** and **SOLO 3**, g/ml; c_s is the concentration of styrene, g/ml;

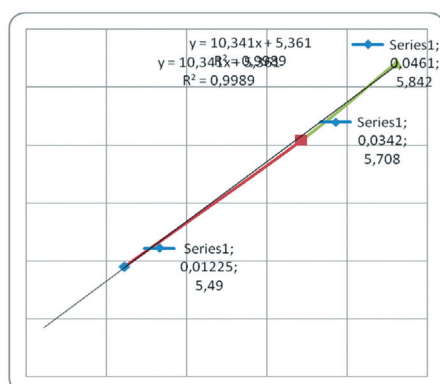


Fig. 16. The following concentrations of styrene in **SOLO 2** and **SOLO 3**: c_s (**SOLO 2**) = 0,00938 g/ml; c_s (**SOLO 3**) = 0,02437 g/ml were obtained using the calibration graph

Correspondingly:

$$\begin{aligned} \%S(\text{SOLO 2}) &= \\ &= \frac{c_{s1}}{c_{\text{solo2}}} \cdot 100\% = \frac{0,00938}{0,03405} \cdot 100\% = 28\%, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \%S(\text{SOLO 3}) &= \\ &= \frac{c_{s2}}{c_{\text{solo3}}} \cdot 100\% = \frac{0,02437}{0,0421} \cdot 100\% = 58\%, \end{aligned}$$

Введение

Современное полимерное материаловедение – одна из активно развивающихся отраслей органического синтеза. Получение новых материалов на основе новых синтезированных полимеров и сополимеров с заданными ценными свойствами является одной из интересных и перспективных задач химической отрасли.

В настоящее время современные производители полимерных материалов в целях экономии средств и времени пытаются использовать уже известные полимерные составы и наладить собственное их производство, удовлетворяющее запросам потребителей. В связи с этим часто возникают задачи, связанные с идентификацией, определением состава брендовых полимерных материалов. В настоящее время существует значительное количество различных химических и физико-химических методов анализа полимеров, но специфика этой материи такова, что они достаточно трудоемки и часто возникают сложности в решении даже рутинных задач.

Например, хорошо известен метод количественного анализа мономерного состава полистиролакрилатов, который основан на омылении сложноэфирных групп акрилатных звеньев сополимера в присутствии щелочи [1, 2]. Однако некоторые исследователи отмечают, что омылению подвергается только часть сложноэфирных групп [3], и, кроме

того, у данного метода существуют ограничения с точки зрения растворимости анализируемых полимеров, образования осадков в процессе титрования и, как следствие, низкой достоверности результатов.

В связи с этим в своей работе мы сделали упор на использование спектральных методов анализа. Нами проведено исследование трех образцов полимеров, предварительно было известно, что они являются производными полистиролакрилатов (**SOLO 1, 2, 3**). Задачи по подтверждению природы полимера и его идентификацию было предложено провести путем анализа ИК-спектров образцов с помощью базы данных спектров полимеров и органических полупродуктов с использованием программного обеспечения OPUS (фирма Bruker) и OMNIC (фирма ThermoFisher). Более точный качественный анализ предполагалось провести с помощью масс-спектрометрического исследования продуктов термодеструкции полимеров **SOLO 1-3** с идентификацией компонентов на основании данных библиотеки масс-спектров NIST (The NIST Mass Spectral Search Program for the NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library Version 2.0). Также необходимо было определить содержание стирола, которое предполагалось провести по данным ЯМР- ^1H - и ИК-спектров растворов образцов.

Обсуждение результатов

Для решения поставленных задач использовались методы ЯМР-, ИК-спектроскопии и газовой хрома-

то-масс-спектрометрии. Для веществ были записаны спектры ЯМР- ^1H - (ЯМР-спектрометр Bruker AVANCE

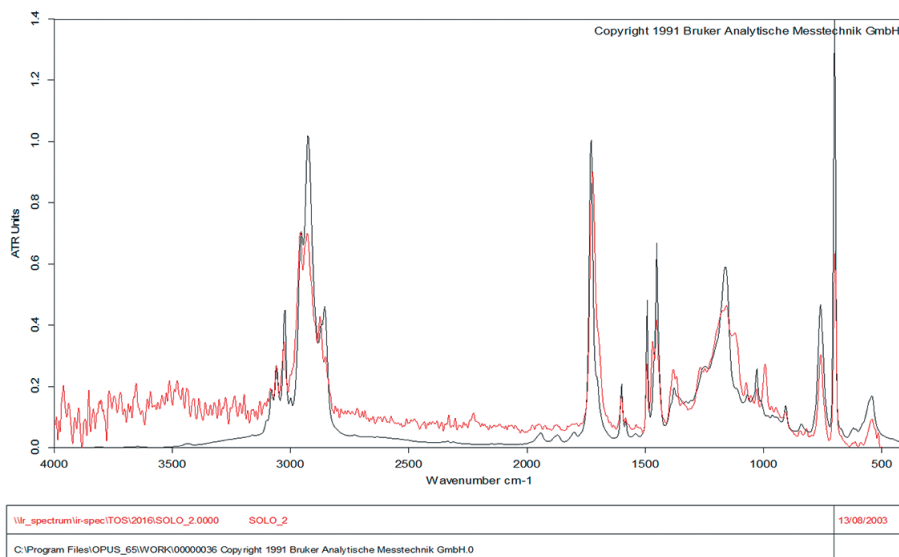
II, 400 МГц, растворитель $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$), ИК-спектры (ИК Фурье-спектрометр Bruker Alpha, приставка НПВО, ZnSe) и проведен масс-спектрометрический анализ продуктов термодеструкции образцов (газовый хроматограф GC-2010 Plus, приставка термодеструкции Optic, «Шимадзу Корпорэйшн», Япония).

Анализ полос поглощения в ИК-спектрах образцов **SOLO 1-3** и сравнение с базами спектральных данных спектров полимеров и органических полупродуктов с использованием программного обеспечения OPUS (фирма Bruker) и OMNIC (фирма ThermoFisher) показал, что полимеры **SOLO 2** и **SOLO 3** являются сополимерами стирола и эфиров метакриловой кислоты – метилового, бутилового, октилового. Было обнаружено совпадение со спектрами полистиролме-

тилметакрилата, -бутилметакрилата, -октилметакрилата (рис. 1–4). Тогда как **SOLO 1** не содержит в своем составе стирольных звеньев – в ИК-спектре отсутствуют полосы поглощения, характерные для валентных колебаний ароматических C–H связей (рис. 5, 6).

Данные спектров ЯМР, ^1H также подтвердили, что образец **SOLO 1** является сополимером эфиров метакриловой кислоты, не содержащим стирола (отсутствуют сигналы ароматических протонов в области 6–8 м.д.), а образцы **SOLO 2** и **SOLO 3** содержат стирольные фрагменты, причем относительное содержание стирола в **SOLO 2** значительно меньше, чем в **SOLO 3** (рис. 7–9).

Однозначно определить качественный состав удалось путем масс-спектрометрического анализа продуктов термодеструкции образцов полимеров



Compound Name..... STYROLITH S 500 W
 Sample Preparation..... CAST FILM ON KSR - 5
 Comment STYRENE - ACRYLIC DISPERSION
 Manufacturer HALLI POL CHEMIE

Рис. 1. Сравнение ИК спектра образца **SOLO 2** с данными базы OPUS

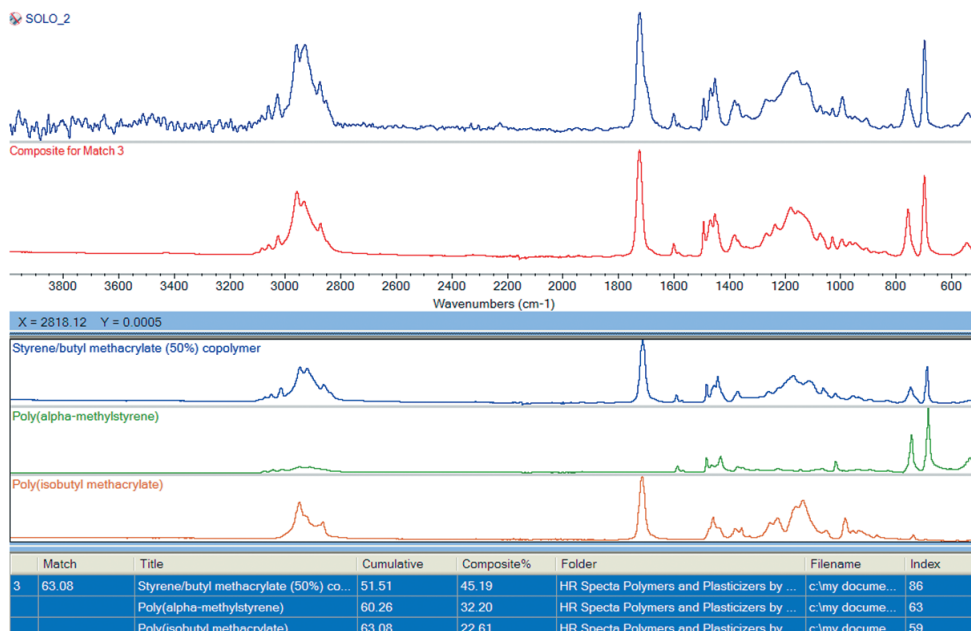
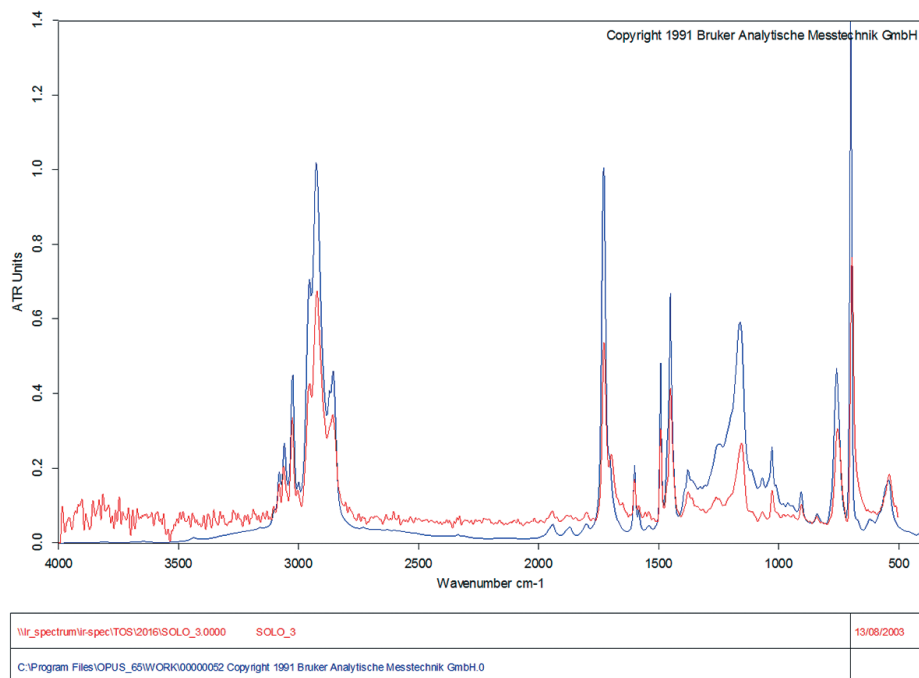


Рис. 2. Сравнение ИК спектра образца **SOLO 2** с данными базы ThermoFisher



Manufacturer..... HALLI POL CHEMIE
 Comment..... STYRENE - ACRYLIC DISPERSION
 Sample Preparation CAST FILM ON KSR- 5
 Compound Name STYROLITH S 500 W

Рис. 3. Сравнение ИК спектра образца **SOLO 3** с данными базы OPUS

(табл. 1–3). Для регистрации масс-спектров был использован метод электронной ионизации (EI), что, в свою очередь, позволило использовать базу данных масс-спектров для иденти-

фикации молекул мономеров. Так, было установлено, что образец **SOLO 1** является сополимером двух акрилатов: метил- и *n*-бутилметакрилата (рис. 10); образцы **SOLO 2** и **SOLO 3**

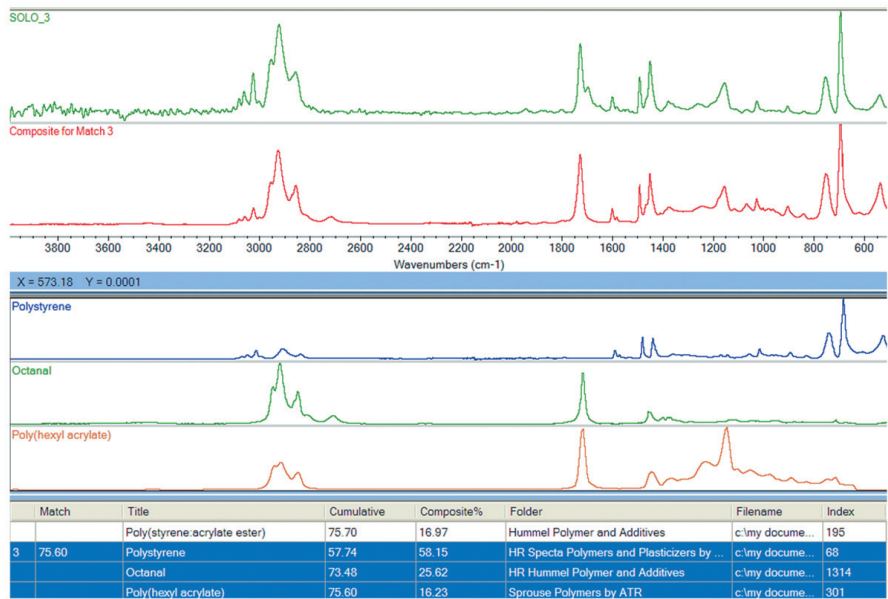
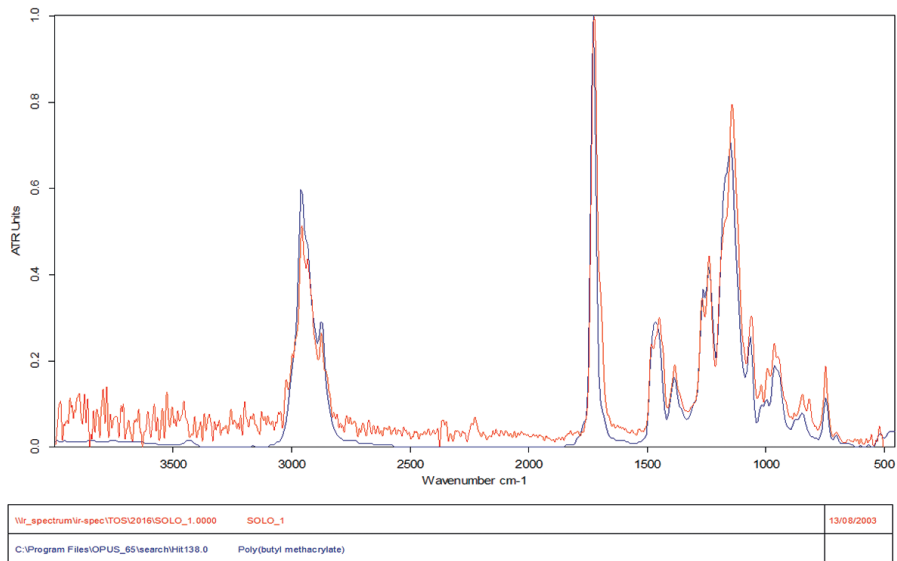


Рис. 4. Сравнение ИК спектра образца **SOLO 3** с данными базы ThermoFisher



Compound Name.....Poly(butyl methacrylate)
 CommentRetrieved from a Nicolet Library

Рис. 5. Сравнение ИК спектра образца **SOLO 1** с данными базы OPUS

держажимся в базе данных (рис. 11, 13, 15), что позволяет говорить о достоверности проведенного качественного анализа продуктов термодеструкции образцов **SOLO 1-3**.



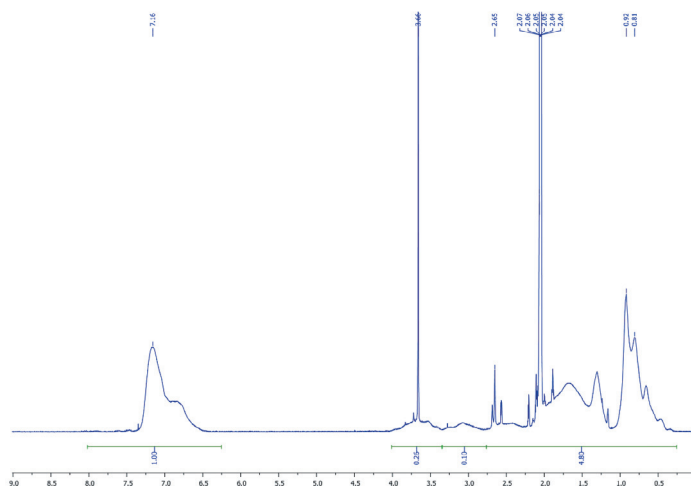


Рис. 8. ЯМР- ^1H спектр образца **SOLO 2**

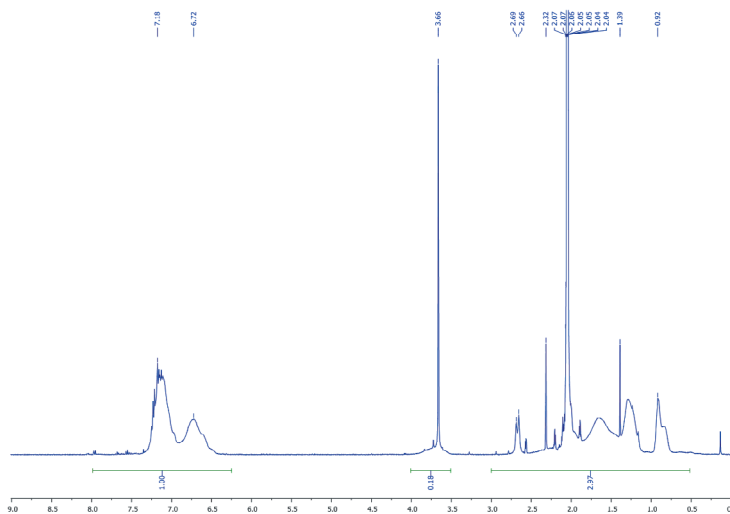


Рис. 9. ЯМР ^1H спектр образца **SOLO 3**

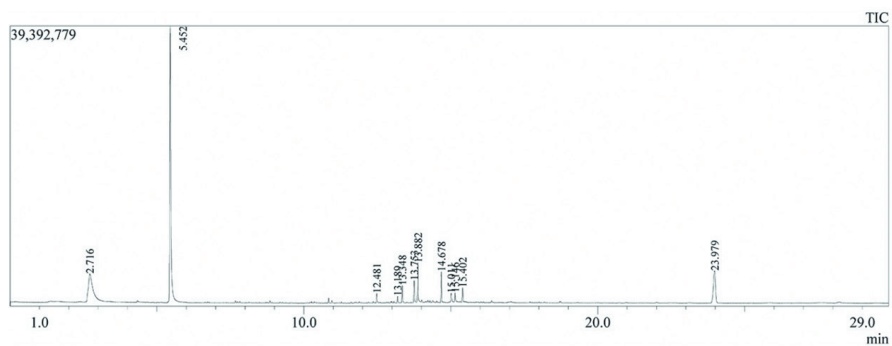


Рис. 10. Хроматограмма продуктов термодеструкции образца **SOLO 1**

Таким образом, общие формулы сополимеров можно представить следующим образом:

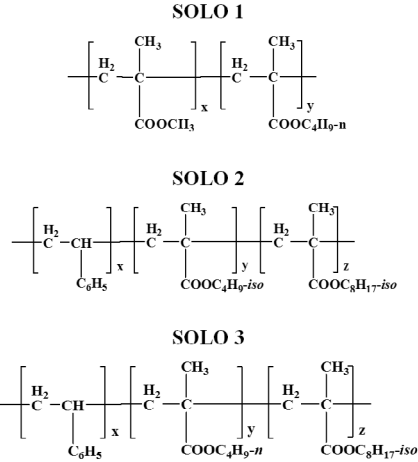


Таблица 1
Продукты термодеструкции образца
SOLO 1

№	Время удержания	Название
1	2,716	Метилметакрилат
2	5,452	н-Бутилметакрилат
3	12,481	Тетрадекановая кислота
4	13,189	Пентадекановая кислота
5	13,348	н-Гексадеканол-1
6	13,753	Октадецен-6-овая кислота
7	13,882	н-Гексадекановая кислота
8	14,678	н-Нонадеканол-1
9	15,011	Олеиновая кислота
10	15,146	Стеариновая кислота
11	15,402	2-Октил-додеканол-1
12	23,979	Сквален

Поскольку было обнаружено, что полимеры **SOLO 2** и **SOLO 3** являются тройными сополимерами и сигналы протонов в спектрах ЯМР- ¹H алифатической части значительно перекры-

Таблица 2
Продукты термодеструкции образца
SOLO 2

№	Время удержания	Название
1	4,275	Стирол
2	4,854	Изобутилметакрилат
3	8,044	Изооктилметакрилат
4	13,346	н-Гексадеканол-1
5	13,869	н-Гексадекановая кислота
6	14,677	н-Нонадеканол-1
7	23,957	Сквален

Таблица 3
Продукты термодеструкции образца
SOLO 3

№	Время удержания	Название
1	4,516	Стирол
2	5,462	н-Бутилметакрилат
3	8,055	Изооктилметакрилат
4	10,354	D-Аллоза
5	12,343	4-Фенилбутен-1
6	13,346	н-Гексадеканол-1
7	13,865	н-Гексадекановая кислота
8	14,676	н-Нонадеканол-1
9	23,954	Сквален

ваются, то рассчитать содержание стирола по спектрам ЯМР- ¹H не удалось.

Ранее была описана методика количественного определения стирола по ИК-спектрам растворов стиролсодержащих полимеров [3]. Анализ основан на интегрировании характеристичной полосы поглощения в области 694 см⁻¹ и конечном расчете массовой доли стирола в образце. К сожалению, нам не удалось воспроизвести условия методики по причине отсутствия жидкостной ячейки необходимой толщины и недостаточной растворимости в растворителях, используемых в методике (тетрагидрофуран и ацетон). Поэтому

для определения процентного содержания стирола в анализируемых растворах были подготовлены растворы полистирола в толуоле заданной кон-

центрации и построен график зависимости интегральной интенсивности полосы в диапазоне от 679 см⁻¹ до 708 см⁻¹ от массовой доли полимера.

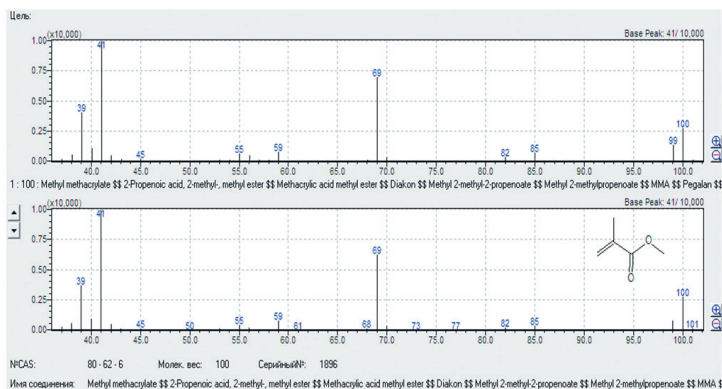


Рис. 11. Сравнение зарегистрированного и «библиотечного» масс-спектров метилметакрилата

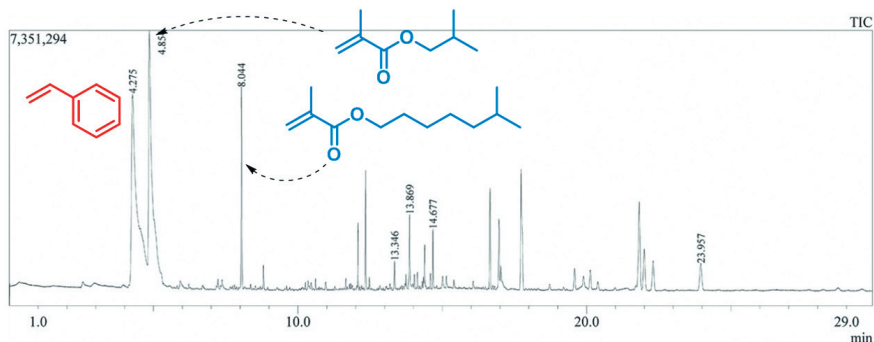


Рис. 12. Хроматограмма продуктов термодеструкции образца SOLO 2

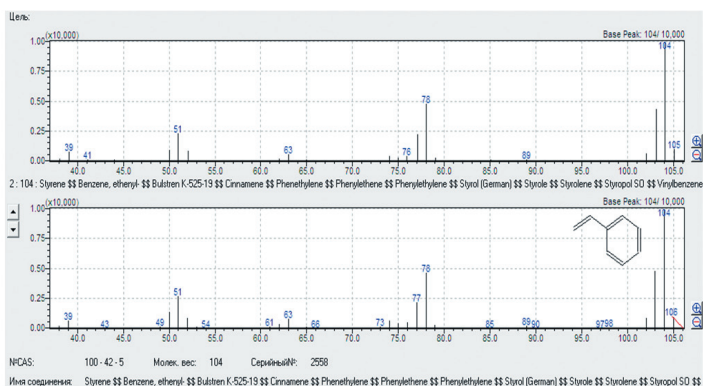


Рис. 13. Сравнение зарегистрированного и «библиотечного» масс-спектров стирола

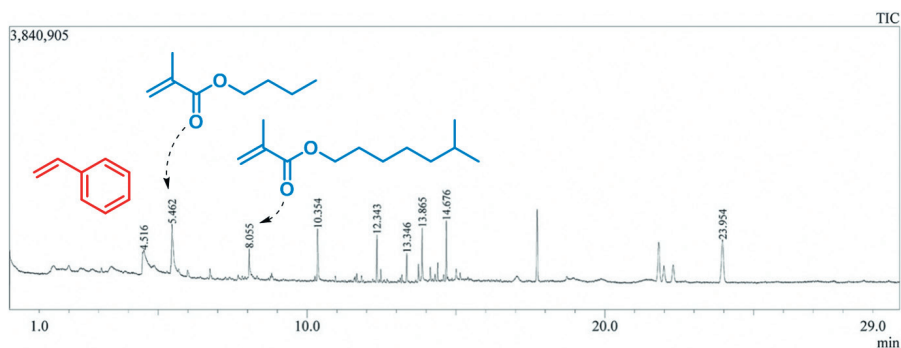


Рис. 14. Хроматограмма продуктов термодеструкции образца SOLO 3

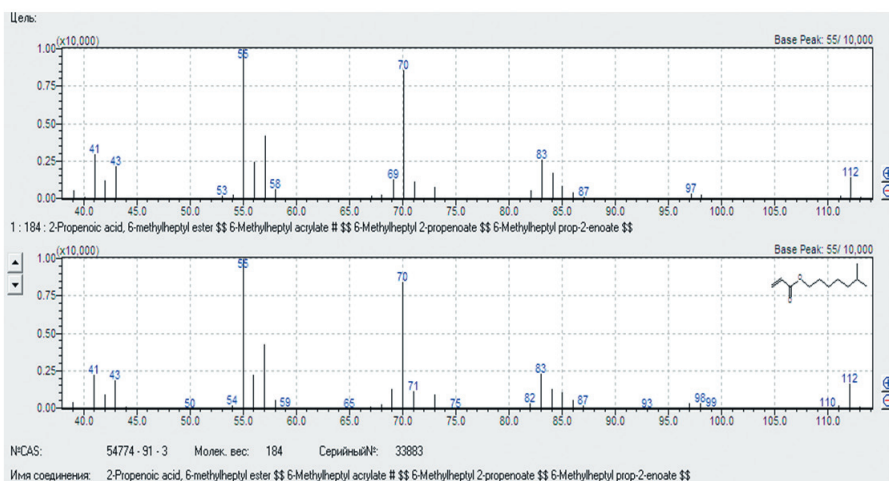


Рис. 15. Сравнение зарегистрированного и «библиотечного» масс-спектров *изооктилметакрилата*

Экспериментальная часть (описание количественного анализа методом ИК-спектроскопии)

Для построения калибровочного графика (рис. 16) предварительно были приготовлены растворы полистирола в 2,0 мл толуола – навески 0,0245 г, 0,0684 г и 0,0922 г (весы VIBRA AF-R-220CE, Shinko Denshi, Япония 2010), соответственно их концентрации составили 0,01225 г/мл, 0,0342 г/мл, 0,0461 г/мл. Аналогично были приготовлены растворы анализируемых образцов **SOLO 2** (0,0681 г, концентрация 0,03405 г/мл) и **SOLO 3**

(0,0842 г, концентрация 0,0421 г/мл). Для всех растворов были записаны ИК-спектры в диапазоне 500–1000 см⁻¹, и путем интегрирования полосы поглощения в диапазоне от 679 см⁻¹ до 708 см⁻¹ определены площади под кривой: $S_1 = 5,490$, $S_2 = 5,708$, $S_3 = 5,842$. Для исследуемых растворов значения полученных площадей составили $S_{\text{SOLO 2}} = 5,458$, $S_{\text{SOLO 3}} = 5,613$.

Тогда массовая доля стирола в сополимере составит:

$$\%S = \frac{c_s}{c_{\text{вещ-ва}}} \cdot 100 \%,$$

где %S – массовая доля стирола, %

$c_{\text{вещ-ва}}$ – концентрация **SOLO 2** и **SOLO 3**, г/мл;

c_s – концентрация стирола, г/мл;

Соответственно:

$$\%S(\text{SOLO 2}) =$$

$$= \frac{c_{s1}}{c_{\text{solo2}}} \cdot 100\% = \frac{0.00938}{0.03405} \cdot 100\% = 28 \%,$$

$$\%S(\text{SOLO 3}) =$$

$$= \frac{c_{s2}}{c_{\text{solo3}}} \cdot 100\% = \frac{0.02437}{0.0421} \cdot 100\% = 58 \%,$$

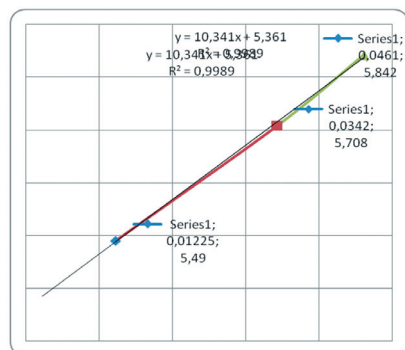


Рис. 16. Используя калибровочный график, были получены следующие концентрации стирола в **SOLO 2** и **SOLO 3**: c_s (**SOLO 2**) = 0,00938 г/мл; c_s (**SOLO 3**) = 0,02437 г/мл

References

1. *Workshop on physics and chemistry of polymers*. In V. F. Kurenkov, editors. M.: Chemistry, 1990. 304 p.
2. Haslam J., Willis G. A. *Identification and analysis of polymers*. M.: Chemistry, 1971. 432 p.
3. *Practical Polymer Analysis*. T. R. Crompton. Springer, 1993. 822 p.

Cite this article as (как цитировать эту статью):

Yakovleva Yu. A., Barykin N. A., Eltsov O. S. Identification of the monomeric composition of poly(styrene)acrylates. *Chimica Techno Acta*. 2016;3(3):193–212. DOI: 10.15826/chimtech.2016.3.3.014.